

**PRODUCTION OF MARTENSITIC HEAT RESISTANT STEEL
EXCELLENT IN HIGH TEMPERATURE CREEP STRENGTH**

Patent Number: JP8225833
Publication date: 1996-09-03
Inventor(s): HASEGAWA HIROSHI;; OGAMI MASAHIRO;; NAOI HISASHI;; FUJITA TOSHIO
Applicant(s): NIPPON STEEL CORP;; FUJITA TOSHIO
Requested Patent: ☐ JP8225833
Application Number: JP19950028518 19950216
Priority Number(s):
IPC Classification: C21D6/00; C22C38/00; C22C38/30; C22C38/54
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce a martensitic heat resistant steel having high creep rupture strength by preventing the remarkable formation of retained austenite in a heat resistant steel largely contg. W and Co and having a martensitic single phase structure.

CONSTITUTION: This heat resistant steel is produced in such a manner that a steel contg., by mass, 0.01 to 0.30% C, 0.01 to 0.80% Si, 0.20 to 1.50% Mn, 8.00 to <13.00% Cr, 0.01 to 3.0% Mo, 0.10 to 5.00% W, 0.05 to 6.00% Co, 0.002 to 0.800% V, 0.002 to 0.500% Nb and 0.002 to 0.150% N and moreover contg. at least one kind among 0.10 to 2.00% Ni, 0.10 to 2.00% Cu and 0.0005 to 0.01% B is used as a stock, which undergoes a producing process of executing tempering after normalizing in an austenitic phase of holding at 600 to 650 deg.C for >=10min as primary treatment and holding at 750 to 800 deg.C for >=10min as secondary treatment. In this steel components, the content of P is regulated to <=0.030%, S to <=0.010% and O to <=0.020%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225833

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 6/00	1 0 1		C 2 1 D 6/00	1 0 1 K
C 2 2 C 38/00	3 0 2		C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
			38/30	
			38/54	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-28518

(22) 出願日 平成7年(1995)2月16日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 594066442

藤田 利夫

東京都文京区向丘1丁目14の4

(72) 発明者 長谷川 泰士

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

(72) 発明者 大神 正浩

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

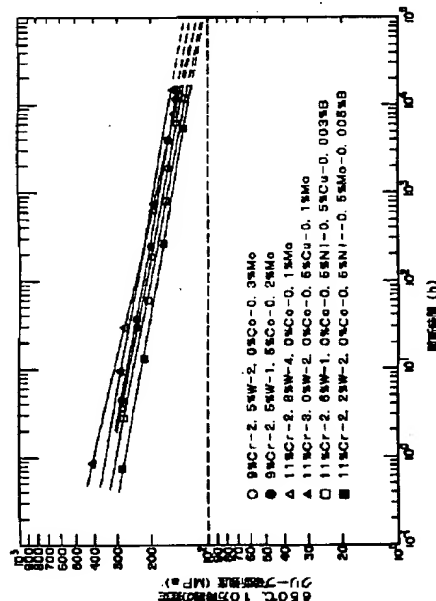
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温クリープ強度の優れたマルテンサイト系耐熱鋼の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明はWとCoを多く含有し、マルテンサイト単相組織を有する耐熱鋼で顕著な、残留オーステナイトの生成を防止して、高いクリープ破断強度を有するマルテンサイト系耐熱鋼を供給するものである。

【構成】 質量%で、C:0.01~0.30%、Si:0.01~0.80%、Mn:0.20~1.50%、Cr:8.00~13.00%未満、Mo:0.01~3.00%、W:0.10~5.00%、Co:0.05~6.00%、V:0.002~0.800%、Nb:0.002~0.500%、N:0.002~0.150%を含有し、更に、Ni:0.10~2.00%、Cu:0.10~2.00%、B:0.0005~0.01%の少なくとも1種を含有した鋼を素材とし、オーステナイト相での焼鈍処理後の焼き戻しを、一次処理として600~650℃で10分以上保定し、続いて二次処理として750~800℃で10分以上保持する製造工程を経て製造することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 質量％で、

C : 0.01~0.30%、
 Si : 0.01~0.80%、
 Mn : 0.20~1.50%、
 Cr : 8.00~13.00%未満、
 Mo : 0.01~3.00%、
 W : 0.10~5.00%、
 Co : 0.05~6.00%、
 V : 0.002~0.800%、
 Nb : 0.002~0.500%、
 N : 0.002~0.150%を含有し、
 P : 0.030%以下、
 S : 0.010%以下、
 O : 0.020%以下に制限し、残部が Fe および不可避の不純物よりなる鋼を素材とし、オーステナイト相での焼準処理後の焼き戻しを、一次処理として 600~650℃で 10 分以上保定し、続いて二次処理として 750~800℃で 10 分以上保持することを特徴とする、高温クリープ強度の優れたマルテンサイト系耐熱鋼の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の成分に加え、質量％で、
 Ni : 0.10~2.00%、
 Cu : 0.10~2.00%の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 記載の高温クリープ強度の優れたマルテンサイト系耐熱鋼の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の成分に加えて、更に質量％で、

B : 0.0005~0.01%を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高温クリープ強度の優れたマルテンサイト系耐熱鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マルテンサイト系耐熱鋼に関するものであり、更に詳しくは高温・高圧環境下で使用するクリープ破断強度に優れ、かつ残留オーステナイトを含有しない、長時間使用特性の優れたマルテンサイト系耐熱鋼の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、火力発電ボイラの操作条件は高温、高圧化が著しく、一部では 566℃、316 bar の操作が計画されている。将来的には 649℃、352 bar までの条件が想定されており、使用する材料には極めて苛酷な条件となっている。

【0003】火力発電プラントに使用される耐熱材料は、その使用される部位によって曝される環境が異なる。いわゆる過熱器管、再熱器管と呼ばれる雰囲気温度の高い部位では高温での耐食性、強度に特に優れたオーステナイト系材料、あるいは耐水蒸気酸化特性、熱伝導率を考慮する場合は 9~12%の Cr を含有したマルテ

ンサイト系の材料が多く使用される。

【0004】近年では新たに高温強度を向上させるべく W を添加した新しい耐熱材料が研究開発、実用化されており、発電プラントの高効率化の達成に大きく寄与している。例えば特開昭 63-89644 号公報、特開昭 61-231139 号公報、特開昭 62-297435 号公報等に、W を固溶強化元素として使用することで、従来の Mo 添加型フェライト系耐熱鋼に比較して飛躍的に高いクリープ強度を達成できるフェライト系耐熱鋼に関する開示がある。これらは多くの場合、組織が焼き戻しマルテンサイト単相であり、耐水蒸気酸化特性に優れたフェライト鋼の優位性と、高強度の特性が相俟って、次世代の高温・高圧環境下で使用される材料として期待されている。

【0005】しかし、現在開発されたあるいは開発途上にある材料の全てが、650℃、350 気圧という苛酷な操作条件では安定した耐水蒸気酸化特性、耐高温酸化特性を発揮しかつ高い高温クリープ強度を発揮できるわけではなく、特にフェライト系耐熱鋼では当該操作条件での適用が殆ど困難と考えられている。これは、ひとえに 650℃という高温で優れた強度を持つ材料が完成していないことによるものである。

【0006】W はフェライト安定化元素として作用し、大量添加の場合にはどうしてもデルタフェライトの残留を回避することが困難である。デルタフェライトの回避には、一般に Ni、Cu、Mn、Co 等のオーステナイト安定化元素を Cr 当量値で W の添加量相当に添加すればよいが、Ni、Mn の大量添加は積層欠陥エネルギーに著しい変化を与えるため、高温クリープ強度を低下させる。

【0007】Cu は低温で析出するため、積層欠陥エネルギーに影響を与えないが、粒界近傍での低温におけるフィルム状析出が懸念され、特に溶接継ぎ手でのクリープ破断強度低下および塑性劣化が問題となる。

【0008】唯一 Co はこれら特性に影響が少ないものの、オーステナイト安定化元素の大量添加は、どうしても焼き入れ性を低下させ、一部マルテンサイトのラス境界にオーステナイトが残留してしまう。Co の残留オーステナイト生成能は Ni 並みに高く、1%以上の添加では、9~12% Cr 鋼における残留オーステナイトの回避がほぼ困難であることが、本発明者等の研究で明らかとなった。

【0009】残留オーステナイトは高温で長時間使用する耐熱材料においては、使用中に徐々に柔らかいフェライトへと変態していくため、十分に焼きの入った周囲のマルテンサイト組織と比較して、変形の歪を一手に集める傾向にある。従って、クリープ破断強度が低下し、また溶接後熱処理等の再熱処理を加えられた部位では大きな強度低下が観察されるに至る。故に、W を添加し、クリープ強度の向上を図るマルテンサイト単相材料におい

では、デルタフェライト生成回避のためのC₀添加が必須であり、加えて、C₀添加による残留オーステナイト回避の技術が特に必要となる。

【0010】残留オーステナイト回避のための技術はしかしながら、ステンレス鋼においてはすでに公知の技術が確立されている。すなわち、マルテンサイト変態を十分に進行させるため、焼き入れの冷却液をドライアイスあるいは液体窒素等の特殊な低温溶媒を用い、冷却終了温度を0℃以下にする深冷処理、あるいはマルテンサイト変態点を複数回通過させて変態を促進する低温再加熱処理、もしくは焼き戻し効果を高める二段焼き戻し処理がある。最も工程費用が安価であり、工業的に実現できるのが最後に述べた二段焼き戻し処理である。従来の二段処理はしかしながら、従来のWを含有しない低クリープ強度の材料に適した技術として完成しており、第一次保持温度がどのような材料に対しても600℃未満であり、最終焼き戻し温度が700℃前後と低いことが特徴である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、Wを含有しC₀を添加した高強度の新しい耐熱鋼においては、これら低い温度の二段焼き戻しでは、焼き戻し効果が殆どなく、材料の有する高クリープ強度特性が全く発現できないことを見出した。これは、C₀の焼き戻し軟化抵抗が高く、C₀添加鋼だけは従来の材料と全く異なった、極めて高い温度の二段焼き戻しを鋼の化学組成に応じて適用しなければならないためである。

【0012】本発明は上記のような従来鋼の欠点、すなわちWを多く含有し、C₀を主体としてマルテンサイト単相組織を達成するマルテンサイト系耐熱鋼で顕著な、残留オーステナイトの生成を防止して、高いクリープ破断強度を有するマルテンサイト系耐熱鋼を供給することを目的としたものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するためになされたもので、その要旨とするところは、質量%で、C : 0.01~0.30%、S : 0.01~0.80%、Mn : 0.20~1.50%、Cr : 8.00~13.00%未満、Mo : 0.01~3.00%、W : 0.10~5.00%、Co : 0.05~6.00%、V : 0.002~0.800%、Nb : 0.002~0.500%、N : 0.002~0.150%を含有し、必要に応じて更に、Ni : 0.10~2.00%、Cu : 0.10~2.00%の1種または2種を単独あるいは複合して含有し、あるいは必要に応じて更にB : 0.0005~0.01%を含有し、P : 0.030%以下、S : 0.010%以下、O : 0.020%以下に制限し、残部がFeおよび不可避の不純物よりなる鋼を素材とし、オース

テナイト相での焼準処理後の焼き戻しを、一次処理として600~650℃で10分以上保定し、続いて二次処理として750~800℃で10分以上保持することを特徴とする、高温クリープ強度の優れたマルテンサイト系耐熱鋼の製造方法にある。

【0014】

【作用】以下本発明を詳細に説明する。最初に、本発明において各成分範囲を前記のごとく限定した理由を以下に述べる。Cは強度の保持に必要であるが、0.01%未満では強度確保に不十分であり、0.30%超の場合には溶接熱影響部が著しく硬化し、溶接時低温割れの原因となるため、範囲を0.01~0.30%とした。

【0015】Siは耐酸化性確保に重要で、かつ脱酸剤として必要な元素であるが、0.01%未満では不十分であって、0.80%超ではクリープ強度を低下させるので0.01~0.80%の範囲とした。Mnは脱酸のためのみでなく強度保持上も必要な成分である。効果を十分に得るためには0.20%以上の添加が必要であり、1.50%を超すと、クリープ強度が低下する場合があるので、0.20~1.50%の範囲とした。

【0016】Crは耐酸化性に不可欠の元素であって、同時にCと結合してCr₂₃C₆、Cr₇C₃等の形態で母材マトリックス中に微細析出することでクリープ強度の上昇に寄与している。耐酸化性の観点から、下限は8.00%とし、上限は、マルテンサイト単相組織を安定して得るために13.00%未満とした。

【0017】Wは固溶強化によりクリープ強度を顕著に高める元素であり、特に500℃以上の高温において長時間のクリープ強度を著しく高める。5.00%を超えて添加するとLaves相型の金属間化合物として粒界を中心に大量に析出し、母材靱性、クリープ強度を著しく低下させるため、上限を5.00%とした。また、0.10%未満では固溶強化の効果が不十分であるので下限を0.10%とした。

【0018】Moも固溶強化により、高温強度を高める元素であるが、0.01%未満では効果が不十分であり、3.00%超ではMo₂C型の炭化物の大量析出、あるいはFe、Mo型の金属間化合物析出によってWと同時に添加した場合に母材靱性を著しく低下させる場合があるので上限を3.00%とした。

【0019】Vは析出物として析出しても、Wと同様にマトリックスに固溶しても、鋼の高温クリープ破断強度を著しく高める元素である。本発明においては0.002%未満ではV析出物による析出強化が不十分であり、逆に0.800%を超えるとV系炭化物あるいは炭窒化物のクラスターが生成して靱性低下をきたすために添加の範囲を0.002~0.800%とした。

【0020】NbはMX型の炭化物、もしくは炭窒化物としての析出によって高温強度を高め、また固溶強化にも寄与する。0.002%未満では添加効果が認められ

ず、0.500%を超えて添加すると、粗大析出し、靱性を低下させるので添加範囲を0.002~0.500%に限った。

【0021】Nはマトリックスに固溶あるいは窒化物、炭窒化物として析出し、主にVN、NbN、Cr₃Nあるいはそれぞれの炭窒化物の形態をとって固溶強化にも析出強化にも寄与する。また、溶接熱影響部の析出物再固溶抵抗性をも高める。0.002%未満の添加では強化への寄与は殆どなく、また最大13%までのCr添加量に応じて溶鋼中に添加できる上限値を考慮して添加限

度を0.150%とした。
【0022】Coは本発明の特徴をなす元素の一つである。各種高温特性を劣化させることなく、効果的にデルタフェライトの生成を防止することのできる元素である。0.05%未満ではW大量添加鋼ではデルタフェライト残留防止効果は不十分であり、6.0%以上の添加では、本発明鋼専用の高温焼き戻し処理によっても残留オーステナイトを回避できないため、添加範囲を0.05~6.00%に限った。

【0023】以上が本発明の基本成分であるが、本発明においては他に用途に応じてNi、Cuのうち1種または2種をそれぞれ0.10~2.00%含有させることができる。Ni、Cuはいずれも強力なオーステナイト安定化元素であり、特に大量のフェライト安定化元素、すなわちCr、W、Mo、Si等を添加する場合において、ベイナイト、マルテンサイトもしくはそれらの焼き戻し組織を得るために必要であり、かつ有用である。同時にNiは靱性の向上、Cuは耐水蒸気酸化特性の向上にそれぞれ効果があり、0.10%以下では効果が不十分であり、2.00%を超えて添加する場合に

は、Niはクリープ破断強度の低下が、Cuでは粒界への析出と、析出に起因する脆化が避けられないため、添加範囲を0.10~2.00%とした。
【0024】なお、本発明は高温クリープ強度の優れたマルテンサイト系耐熱鋼を提供するものであるので、本発明鋼は使用目的に応じた製造方法、および熱処理を施すことが可能であり、またこれによって本発明の効果を何等妨げるものではない。しかし、Co大量添加に起因する残留オーステナイトの生成だけは、高温クリープ強度達成の観点から、是非とも回避しなければならない。そのために、工業的に最も効果のある二段熱処理を施す。しかし、その二段熱処理温度は従来鋼で適用されていたような低温処理では効果が全くなく、第一次処理を従来より高温の600~650℃の間とし、保持時間を最低10分以上とし、第二次処理を750~800℃の間とし、保持時間を最低10分以上とする必要がある。また、この二段熱処理工程を適用することによって、初めてW大量添加、Co含有鋼のクリープ強度は本来の高い値を発揮できるのであって、本熱処理工程の適用なくしては、クリープ強度の優れたW、Co含有マルテンサ

イト鋼は製造することができない。

【0025】本発明鋼の溶解方法は全く制限がなく、転炉、誘導加熱炉、アーク溶解炉、電気炉等、鋼の化学成分とコストを勘案して使用プロセスを決定すればよい。また、後続する圧延工程あるいは鋼管を製造するに当たっては製管圧延工程においては析出物の均一再固溶を目的とする固溶化熱処理が必須であって、その後に続く、本発明の最大の特徴である二段焼き戻し工程を極めることが不可欠である。それ以外の製造工程、具体的には圧延、熱処理、製管、溶接、切断、検査等の本発明によって鋼または鋼製品を製造する上で必要または有用と考えられるあらゆる製造工程は、これを適用することができて、本発明の効果を何等妨げるものではない。

【0026】特に、鋼管の製造工程としては、本発明の製造工程を必ず含む条件の下に、丸ビレットあるいは角ビレットへ加工した後に、熱間押し出し、あるいは種々のシームレス圧延法によってシームレスパイプおよびチューブに加工する方法、薄板に熱間圧延、冷間圧延した後に電気抵抗溶接によって電縫鋼管とする方法、およびTIG、MIG、SAW、LASER、EB溶接を単独で、あるいは併用して溶接鋼管とする方法が適用できて、更には以上の各方法の後に熱間あるいは温間でSR（絞り圧延）ないしは定形圧延、更には各種矯正工程を追加実施することも可能であり、本発明鋼の適用寸法範囲を拡大することが可能である。

【0027】本発明鋼は更に、厚板および薄板の形で提供することも可能であり、必要とされる熱処理を施した板を用いて種々の耐熱材料の形状で使うことが可能であって、本発明の効果を何等影響を与えない。加えて更に、HIP（熱間等方静水圧加圧焼結装置）、CIP（冷間等方静水圧加圧成形装置）、焼結等の粉末冶金法を適用することも可能であって、成形処理後に必須の熱処理を加えて各種形状の製品とすることができる。

【0028】以上の鋼管、板、各種形状の耐熱部材にはそれぞれ目的、用途に応じて各種熱処理を施すことが可能であって、また本発明の効果を十分に発揮する上で重要である。なお、本発明の特徴である二段焼き戻し処理に加えて、通常の残留オーステナイト回避のための技術、すなわち固溶化熱処理後の冷却終了温度を0℃以下にする、いわゆる深冷処理、あるいはマルテンサイト変態温度以上の可能な限り低温すなわち450~500℃程度の温度に複数回焼き戻して、残留オーステナイトの変態を促進する低温加速変態処理を適用することができて、本発明鋼の機械的特性の十分な発現に有効である。

【0029】材料特性の十分な発現に必要な範囲で、以上の工程は各々の工程を複数回繰り返して適用することもまた可能であって、本発明の効果を何等影響を与えるものではない。以上の工程を適宜選択して、本発明鋼の製造プロセスに適用すればよい。

【0030】本発明の根幹をなす二段焼き戻し処理は、

従来の耐熱鋼に適用していた二段熱処理とは異なって、保持温度が高いことが特徴である。二段焼き戻し処理の条件は、以下に記載する実験によって決定した。請求項1から3に示した化学成分の鋼を、通常の高炉鉄を原料に、転炉精錬し、連続铸造装置で、320mm×650mmのピレットに铸造した。シームレス圧延により、厚み25mm、外径380mmの鋼管に製管した後、1100℃で1時間の焼準処理を施し、室温に焼き入れ、2mの長さの試験体に切断し、各種焼き戻し条件評価試験に供した。

【0031】焼き戻し条件としては、残留オーステナイトの低温変態促進のための第一次焼き戻し温度として450～700℃までの50℃間隔、焼き戻し時間として5分から10時間をそれぞれ選択した。更に、第一次熱処理条件との組み合わせとして、第二次焼き戻し温度を720℃からA₁点直下の820℃まで10℃間隔、焼き戻し時間として5分から10時間を選択した。なお、第一次焼き戻しと第二次焼き戻しの間は、室温に冷却することなく、第一次焼き戻し後にそのまま炉温を上昇させて第二次焼き戻しを行った。

【0032】焼き戻しによる評価は、試験体となった鋼管の板厚中心部分から10mm角の立方体試料を切り出し、有機酸による基材の電解を行い、残留オーステナイトのみを抽出し、その重量%をもって行った。すでに、本発明者等の研究によって、マルテンサイトのラス境界に沿って残留するオーステナイトは、0.5%以上の場合に、すでに620℃以上の温度で、クリープ破断強度を低下させることが判明している。従って、残留オーステナイトの量が0.5%以上である場合に、熱処理条件は不適当であると判定した。

【0033】また、図1に示すように、鋼管試験体①のL方向②からJIS10号引張試験片③を各種焼き戻し後に採取し、焼き戻しによる強度の変化も併せて評価した。二段焼き戻しが過剰の場合には、室温強度の不足を、焼き戻しが不足の場合には、室温強度が過剰となる場合を警戒しなければならない。

【0034】図2は種々の保持時間における第一次焼き戻し温度と残留オーステナイトの重量%の関係を示す図である。第二次焼き戻しは、最も焼き戻し効果の高い、810℃、10時間保持を選択した。第一次焼き戻しの保持時間が5分の場合は、第一次焼き戻し温度に拘らず、残留オーステナイトは0.5%以下とならない。第一次焼き戻し時間が10分以上の場合には、第一次焼き戻し温度が600℃以上で残留オーステナイトが0.5%以下となり、焼き戻し時間の効果は顕著である。従って、第一次焼き戻し時間は10分以上、温度は600℃以上が必要であることが、図2から明らかである。

【0035】続いて、第一次焼き戻し温度を600、650、700℃にし、10分間焼き戻した試験体につ

き、室温強度を、第二次熱処理温度に対して評価したのが図3である。保持時間は5分から10時間であるが、5分、10分および10時間保持の結果を代表値として示した。保持時間が10分から10時間の間に位置する試験体の強度は、10分と10時間保持の曲線の間に存在することを確認してある。使用温度が620℃以上となるマルテンサイト系耐熱鋼では、室温での引張強度は700MPa以上が必要であり、1000MPaを超える強度では、靱性および溶接継ぎ手の耐熱間割れ性が著しく低下するため、この値を上限として評価した。

【0036】5分保持の場合は、第一次、第二次焼き戻し温度に拘らず、焼き戻し効果が不十分であり、いずれも室温強度が高すぎる。第一次焼き戻し温度が600℃および650℃の場合は、第二次焼き戻し時間が10分から10時間の範囲で、720～820℃の第二次焼き戻し温度においていずれも焼き戻し効果が十分であり、しかも必要な室温強度を達成していることがわかる。第一次焼き戻し温度が700℃の場合には、第二次焼き戻し温度に拘らず、第二次焼き戻し時間が10分以上では、焼き戻し効果が大きすぎ、室温強度は700MPaに達していない。従って、図3から、第一次焼き戻し温度は600～650℃の間で、かつ第二次焼き戻しを720～820℃の温度範囲において10分以上保持すればよいことが明らかである。なお、第一次焼き戻し時間が10分よりも長くともった場合でも、第二次焼き戻し温度、時間に拘らず、常に焼き戻し後の室温強度は700～1000MPaの間の値であることを追加実験で確認した。

【0037】続いて、第一次焼き戻し温度を600、650℃とし、10分間焼き戻した試験体につき、第二次焼き戻し温度を720～800℃まで10℃間隔で変えた、保持時間10分および10時間の鋼管試験体から、引張試験片と同じ要領で、クリープ破断試験片を採取し、650℃、最長1万時間のクリープ破断試験を実施した。650℃、10万時間のクリープ破断強度を、直線外挿推定で求め、その値を第二次焼き戻し条件で評価したものが図4である。第二次焼き戻し温度の上限を800℃とした理由は、図3の強度測定結果から、810℃以上の第二次焼き戻しを実施した場合、材料の偏析に起因して、部分的にA₁変態点を越える部位があり、組織が一部再結晶したと見られる強度の向上が観察されたことによる。

【0038】図4では、保持時間によらず、第二次焼き戻し温度が750℃以上では650℃、10万時間の直線外挿推定クリープ破断強度が、650℃、300barの蒸気条件で操業するボイラの熱交換器あるいは耐熱部材に要求される最低必要クリープ破断強度100MPaを超えており、第二次焼き戻し温度が740℃以下では推定クリープ破断強度は100MPaに達しないことがわかる。これは、第二次焼き戻し温度が低く、マルテンサイト組織中の可動転位を十分に減少させることができず、

最小クリープ歪み速度が大きくなった結果、長時間のクリープ破断強度が低下したことが原因であると考えられる。以上の挙動は、第一次焼き戻し温度が600℃の場合（図中○）と650℃の場合（図中●）とで、ほぼ同様であった。

【0039】従って、図2、図3、図4の結果を総合的に勘案して、本発明に記載のW、Co添加鋼の残留オーステナイト回避のための二段焼き戻しの最適条件は、第一次焼き戻し温度を600～650℃の間とし、焼き戻し時間を10分以上とし、更に第二次焼き戻し温度を750℃以上800℃以下とし、焼き戻し時間を10分以上とすることであることが明らかとなった。そこで、本発明においては、以上の最適条件を二段焼き戻しとして選択したものである。

【0040】

【実施例】表1に示す、本発明の鋼それぞれ300ton、120ton、60ton、1ton、300kg、100kg、50kgを通常の高炉鉄—転炉吹錬法、VIM、EFあるいは実験室真空溶解設備を用いて溶製し、アーク再加熱設備を付帯するAr吹き込み可能なLF設備もしくは同等能力を付帯する小型再現試験設備によって精錬し、連続鋳造あるいは造塊工程を経て、インゴット、スラブ、ブルーム、あるいはビレットとした。

【0041】得られた鋳片、鋼塊は熱間圧延にて板厚50mmの厚板、および12mmの薄板とするか、もしくは丸ビレットに加工して熱間押出にて外径74mm、肉厚10mmのチューブを、シームレス圧延にて外径380mm、肉厚25mmのパイプをそれぞれ製造した。更に薄板は成形加工して電縫溶接して外径280mm、肉厚12mmの電縫鋼管とした。

【0042】全ての板および管は固溶化熱処理を施し、後に空冷し、更に600～650℃で第一次の焼き戻しを1時間行い、炉温を下げることなくそのまま上昇させて、750～800℃にて第二次焼き戻しを1時間行った。二段熱処理の条件は、表1中に併記した。

【0043】母材のクリープ特性は、図1に示した要領の引張試験片と同様にL方向から採取し、650℃にて最長2万時間までのクリープ破断強度を測定し、クリープ破断強度—時間図上で直線外挿して得た10万時間の推定破断強度で評価した。残留オーステナイトの量は、試験体となった鋼管および板の板厚中心部分から10mm角の立方体試料を切り出し、有機酸による基材の電解を行い、残留オーステナイトのみを抽出し、その重量%をもって行った。

【0044】図5に、クリープ破断強度の評価結果を示す。本発明鋼のクリープ破断強度は、650℃、10万時間の推定クリープ破断強度がいずれも100MPaを上回っており、650℃において十分なクリープ破断強度を有するマルテンサイト系耐熱鋼が実現できていることがわかる。

【0045】図6に、Wの含有量と、650℃、10万時間の推定クリープ破断強度の関係を示した。本発明鋼のクリープ破断強度は、残留オーステナイトが完全に回避される場合には、W含有量に大きく依存し、W含有量が0.1%以上で良好なクリープ破断強度を呈し、Wが5.0%を超えると、析出する粗大金属間化合物のために加えてクリープ破断強度が低下する。

【0046】図7は、Coの含有量と650℃、10万時間の推定クリープ破断強度の関係である。Coは材料の変態点、積層欠陥エネルギーに変化を与えないので、基本的にCoの添加によるクリープ破断強度の変化は見られない。しかし、Coの添加量が6.0%を超える場合には、本発明の二段焼き戻しを施した場合でも、残留オーステナイトが回避できず、クリープ破断強度が低下する。また、Coが0.05%未満では、組織を完全マルテンサイトとすることができず、フェライト—マルテンサイトの2相鋼となり、クリープ破断強度は低下する場合がある。

【0047】比較のために、化学成分において本発明のいずれにも該当しない鋼と、製造方法において本発明に該当しない鋼を同様の方法で評価した。化学成分と評価結果のうち、残留オーステナイト量 $\gamma\%$ と650℃、10万時間の垂直外挿推定クリープ破断強度を併せて表2に示した。

【0048】比較鋼のうち51番鋼は第一次焼き戻し処理温度が750℃と高く、残留オーステナイトが高温で焼き戻されてしまい、組織の強度が低下した結果、クリープ破断強度が低下した例、52番鋼は第一次焼き戻し温度が500℃と低く、温度の因子として第一次焼き戻し効果が不十分となり、残留オーステナイト面積率が0.5%を超えた例、53番鋼は、第一次焼き戻し条件のうち、温度は適正であるものの、保持時間が6分と短く、残留オーステナイトが十分に低温焼き戻しされなかった例、54番鋼は、第二次焼き戻し処理温度が700℃と低すぎ、高W添加鋼としては軟化焼き戻し効果が不十分で、クリープ破断強度が低下した例、55番鋼は第二次焼き戻し温度が850℃と高く、部分的に材料が再結晶してしまい、焼き戻し効果が殆ど得られず、クリープ破断強度が低下した例、56番鋼は第二次焼き戻し温度は適正であったものの、保持時間が4分と短く、軟化焼き戻し効果が不十分で、クリープ破断強度が低下した例である。

【0049】また、57番鋼はCo含有量が少なすぎ、デルタフェライトを含有する二相組織となり、クリープ破断強度が低下した例、58番鋼はCo添加量が過多で、本発明の二段焼き戻し処理を加えたにも拘わらず、残留オーステナイトを回避できなかった例、59番鋼はW添加量が少なすぎ、クリープ破断強度が低かった例、60番鋼はW添加量が多すぎ、Wを含む粗大な金属間化合物が大量に析出し、クリープ破断強度が低下した例、

61番鋼はMo添加量が低く、固溶強化が不十分となつてクリープ破断強度が低下した例、62番鋼はMo添加量が多すぎ、Fe、Mo型の金属間化合物が大量に析出*

*し、クリープ破断強度が低下した例である。

【0050】

【表1】

表1-1 本発明鋼

Ni	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Co	V	Nb	N
1	0.018	0.493	1.45	12.85	1.175	4.260	5.151	0.637	0.461	0.0565
2	0.051	0.105	0.28	11.03	0.701	1.989	1.538	0.395	0.062	0.0775
3	0.132	0.389	0.45	10.27	0.042	4.977	2.522	0.124	0.481	0.1469
4	0.071	0.038	1.13	9.86	0.079	2.774	4.199	0.086	0.391	0.0184
5	0.256	0.105	1.42	8.90	0.336	4.281	5.523	0.553	0.210	0.1113
6	0.202	0.459	0.48	9.12	0.357	1.382	2.590	0.193	0.354	0.1070
7	0.012	0.188	1.34	9.70	1.135	3.112	0.418	0.481	0.493	0.1279
8	0.214	0.735	0.54	9.82	0.696	3.727	3.937	0.481	0.046	0.0759
9	0.035	0.393	1.12	8.63	1.517	2.406	3.221	0.060	0.175	0.0741
10	0.155	0.223	0.91	12.84	1.622	3.262	0.292	0.686	0.052	0.0988
11	0.088	0.080	0.34	11.60	0.534	3.063	0.148	0.235	0.096	0.0523
12	0.082	0.245	0.52	11.61	0.728	0.945	4.717	0.165	0.467	0.1299
13	0.227	0.576	1.21	12.04	1.726	3.532	4.192	0.754	0.349	0.0155
14	0.048	0.563	0.92	9.62	1.566	2.652	3.523	0.673	0.151	0.1264
15	0.074	0.069	1.37	10.95	1.204	4.772	4.615	0.174	0.281	0.1401
16	0.253	0.531	1.05	12.73	1.658	4.266	0.637	0.743	0.423	0.0364
17	0.110	0.261	0.40	11.69	2.483	0.331	2.511	0.644	0.239	0.0851
18	0.028	0.302	1.15	9.43	0.129	1.923	3.264	0.538	0.143	0.1129
19	0.251	0.132	0.50	10.21	0.144	0.928	4.943	0.707	0.308	0.0239
20	0.296	0.416	1.48	10.68	0.519	3.853	3.550	0.612	0.402	0.0145
21	0.261	0.230	0.63	12.50	2.258	2.601	4.127	0.527	0.343	0.1344
22	0.243	0.630	0.98	12.37	0.374	1.174	2.585	0.703	0.041	0.1364
23	0.046	0.291	1.00	11.91	0.356	3.743	4.060	0.632	0.423	0.0723
24	0.064	0.288	1.16	10.39	0.243	2.136	1.532	0.170	0.404	0.0642
25	0.099	0.479	1.24	9.47	2.522	2.898	2.975	0.787	0.153	0.0883
26	0.251	0.741	1.01	10.81	0.745	0.364	1.507	0.760	0.090	0.1216
27	0.184	0.153	0.28	11.11	0.380	3.493	2.057	0.752	0.129	0.0640
28	0.137	0.555	0.77	12.00	0.900	4.072	3.579	0.223	0.186	0.0392
29	0.062	0.238	0.96	12.68	1.873	3.843	5.189	0.650	0.182	0.0976
30	0.204	0.259	0.64	9.85	1.278	1.945	2.937	0.706	0.288	0.0668
31	0.225	0.490	0.91	12.69	0.145	4.944	1.726	0.648	0.414	0.1446
32	0.221	0.405	0.90	12.86	2.442	4.704	0.696	0.762	0.489	0.0853
33	0.147	0.273	0.40	12.07	0.230	2.852	4.728	0.102	0.173	0.0120
34	0.099	0.752	1.14	9.47	0.467	1.016	0.947	0.139	0.381	0.1212
35	0.171	0.520	0.96	11.72	1.181	3.311	3.274	0.747	0.292	0.0945
36	0.176	0.248	0.29	8.05	0.387	1.582	1.807	0.590	0.068	0.1301
37	0.068	0.204	0.24	10.14	0.594	2.395	1.545	0.741	0.375	0.1275
38	0.224	0.637	0.56	9.58	2.773	4.889	4.416	0.261	0.378	0.0629
39	0.169	0.640	1.07	10.68	1.995	0.986	0.612	0.230	0.258	0.0623
40	0.148	0.088	0.90	12.57	0.735	4.545	1.010	0.507	0.170	0.0240
41	0.251	0.016	0.45	11.84	1.459	2.453	4.565	0.563	0.285	0.0741
42	0.145	0.317	0.21	12.81	2.262	3.840	1.537	0.277	0.028	0.1137
43	0.073	0.451	1.24	12.05	2.573	0.420	2.689	0.699	0.058	0.1190
44	0.131	0.304	1.39	8.84	1.959	3.734	1.209	0.515	0.298	0.0653
45	0.127	0.523	0.43	12.29	2.883	0.670	1.980	0.381	0.160	0.0744
46	0.153	0.572	1.37	11.50	0.337	0.167	1.049	0.564	0.315	0.1240
47	0.024	0.743	1.47	10.85	2.916	1.594	0.556	0.553	0.439	0.0433
48	0.126	0.501	1.12	9.40	1.066	4.050	2.405	0.601	0.442	0.1018
49	0.119	0.505	1.41	8.84	0.300	1.814	2.623	0.579	0.493	0.1279
50	0.103	0.233	0.84	10.86	0.128	3.899	3.231	0.357	0.013	0.0972

【0051】

【表2】

表1-2 本発明鋼

No	Ni	Cu	B	P	S	O	A%	CRS
1	—	—	—	0.025	0.0008	0.0086	0.11	146
2	—	—	—	0.009	0.0087	0.0125	0.06	124
3	—	—	—	0.008	0.0092	0.0142	0.12	142
4	—	—	—	0.002	0.0054	0.0107	0.06	124
5	—	—	—	0.018	0.0052	0.0180	0.16	137
6	—	—	—	0.019	0.0070	0.0135	0.17	121
7	—	—	—	0.015	0.0092	0.0137	0.16	142
8	—	—	—	0.020	0.0009	0.0152	0.11	129
9	—	—	—	0.010	0.0090	0.0150	0.17	118
10	—	—	—	0.011	0.0033	0.0193	0.02	134
11	—	—	—	0.018	0.0014	0.0056	0.02	126
12	—	—	—	0.025	0.0015	0.0098	0.03	121
13	—	—	—	0.016	0.0073	0.0090	0.14	148
14	—	—	—	0.012	0.0071	0.0098	0.10	133
15	—	—	—	0.025	0.0046	0.0093	0.08	134
16	—	—	—	0.020	0.0075	0.0135	0.04	150
17	—	—	—	0.007	0.0095	0.0100	0.17	123
18	—	—	—	0.025	0.0044	0.0051	0.11	129
19	—	—	—	0.011	0.0095	0.0054	0.05	133
20	—	—	—	0.018	0.0044	0.0174	0.04	145
21	0.616	—	—	0.027	0.0065	0.0185	0.16	132
22	0.898	—	—	0.019	0.0093	0.0054	0.07	129
23	0.599	—	—	0.004	0.0020	0.0138	0.13	140
24	1.272	—	—	0.019	0.0066	0.0016	0.03	122
25	1.713	—	—	0.004	0.0074	0.0046	0.01	135
26	—	0.341	—	0.009	0.0075	0.0099	0.16	121
27	—	0.569	—	0.018	0.0007	0.0143	0.13	137
28	—	1.865	—	0.024	0.0045	0.0049	0.09	131
29	—	1.986	—	0.008	0.0029	0.0076	0.12	140
30	—	1.601	—	0.010	0.0086	0.0192	0.18	137
31	1.263	1.319	—	0.010	0.0060	0.0074	0.03	149
32	0.640	1.800	—	0.003	0.0028	0.0079	0.15	153
33	0.104	0.832	—	0.013	0.0071	0.0176	0.19	123
34	0.310	0.946	—	0.007	0.0079	0.0138	0.14	120
35	0.944	1.838	—	0.009	0.0082	0.0127	0.05	142
36	0.723	—	0.0016	0.014	0.0018	0.0111	0.19	126
37	0.308	—	0.0062	0.003	0.0060	0.0154	0.13	135
38	1.279	—	0.0069	0.029	0.0053	0.0034	0.13	144
39	0.483	—	0.0070	0.030	0.0026	0.0103	0.17	116
40	1.362	—	0.0048	0.028	0.0058	0.0137	0.11	139
41	—	0.139	0.0037	0.021	0.0042	0.0104	0.12	134
42	—	1.459	0.0066	0.018	0.0053	0.0068	0.16	126
43	—	0.135	0.0076	0.027	0.0032	0.0098	0.00	120
44	—	0.563	0.0048	0.017	0.0055	0.0159	0.12	135
45	—	1.513	0.0016	0.010	0.0015	0.0026	0.07	121
46	0.595	0.749	0.0011	0.017	0.0036	0.0153	0.12	124
47	1.918	1.764	0.0017	0.018	0.0009	0.0022	0.05	137
48	0.559	1.398	0.0067	0.024	0.0059	0.0086	0.11	143
49	1.916	0.295	0.0050	0.014	0.0031	0.0023	0.18	137
50	1.860	1.930	0.0044	0.027	0.0096	0.0091	0.02	133

A% : 残留オーステナイト重量分率

CRS : 650℃, 2万時間までのクリープ破断強度測定結果を用いて 650℃, 10万時間のクリープ破断強度を直線外挿によって推定した値

表1-3 本発明例

No	T T 1	T t 1	T T 2	T t 2
1	620	560	780	230
2	600	40	770	310
3	630	400	760	340
4	620	160	750	570
5	640	210	760	50
6	610	140	750	370
7	640	110	750	70
8	630	30	800	410
9	610	30	780	570
10	600	560	770	600
11	630	160	760	220
12	610	220	790	10
13	610	460	790	260
14	630	430	790	240
15	650	270	770	290
16	650	490	770	350
17	620	400	790	560
18	630	580	760	70
19	610	600	800	470
20	650	420	770	80
21	610	100	770	170
22	650	310	800	600
23	650	200	790	270
24	600	320	760	540
25	640	160	790	10
26	600	330	770	100
27	630	10	750	120
28	600	330	800	540
29	620	20	770	40
30	630	460	790	180
31	650	530	750	90
32	620	480	790	330
33	610	390	780	420
34	620	270	760	150
35	640	20	780	230
36	620	120	800	570
37	640	10	760	150
38	600	220	800	340
39	600	30	770	150
40	610	60	780	230
41	620	450	770	320
42	600	270	770	90
43	620	200	760	60
44	620	70	750	370
45	600	200	770	190
46	640	390	800	30
47	650	540	780	290
48	600	160	770	300
49	650	540	780	410
50	620	410	760	130

T T 1 :
第一次焼き戻し温度 (℃)

T t 1 :
第一次焼き戻し保持時間 (分)

T T 2 :
第二次焼き戻し温度 (℃)

T t 2 :
第二次焼き戻し保持時間 (分)

表2-1 比較鋼

No	化 学 成 分 (質量%)															
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Co	V	Nb	N	Ni	Cu	B	P	S	O
51	0.231	0.320	0.51	12.0	0.506	1.815	2.20	0.206	0.065	0.022	—	0.565	0.0021	0.016	0.0016	0.0025
52	0.221	0.050	0.56	12.1	0.207	1.802	5.12	0.222	0.057	0.045	—	1.056	—	0.014	0.0011	0.0015
53	0.056	0.250	0.49	11.5	0.215	1.179	1.15	0.221	0.055	0.110	—	1.558	—	0.016	0.0017	0.0017
54	0.055	0.261	0.48	9.85	0.210	1.056	1.61	0.202	0.405	0.054	0.202	—	0.0035	0.017	0.0033	0.0019
55	0.011	0.266	0.25	11.4	0.220	0.989	1.77	0.203	0.446	0.033	0.221	—	0.0020	0.011	0.0030	0.0015
56	0.058	0.202	0.22	11.6	0.152	1.234	1.50	0.206	0.414	0.030	0.202	—	0.0036	0.016	0.0029	0.0016
57	0.092	0.312	0.81	11.0	0.122	1.156	0.01	0.200	0.513	0.034	0.202	—	0.0015	0.015	0.0016	0.0015
58	0.084	0.550	0.80	11.0	0.533	1.815	8.35	0.225	0.508	0.032	0.200	—	—	0.011	0.0007	0.0013
59	0.087	0.260	0.56	10.9	0.552	0.007	3.15	0.206	0.552	0.038	0.053	—	—	0.008	0.0041	0.0017
60	0.165	0.227	0.67	12.3	0.511	6.910	3.01	0.515	0.511	0.033	1.025	—	—	0.008	0.0009	0.0016
61	0.226	0.105	0.50	9.10	0.034	2.233	3.22	0.552	0.581	0.031	1.110	—	0.0070	0.004	0.0005	0.0013
62	0.298	0.091	1.15	9.10	5.180	1.156	4.11	0.449	0.542	0.036	1.989	—	0.0006	0.004	0.0011	0.0011

【0054】

* * 【表5】

表2-2 比較鋼

No	評 価 結 果					
	A%	CRS (MPa)	TT1 (°C)	Tt1 (分)	TT2 (°C)	Tt2 (分)
51	0.3	85	750	30	780	30
52	4.1	82	500	30	780	30
53	1.8	85	630	6	800	30
54	0	72	620	30	700	60
55	0	70	620	30	850	60
56	0	75	620	60	760	4
57	0	81	620	60	780	60
58	9.5	80	620	60	800	60
59	0.2	60	610	60	780	60
60	0.2	65	600	60	790	30
61	0	70	630	30	790	120
62	0	63	680	120	800	240

A% : 残留オーステナイト重量分率

CRS : 650 °C, 2 万時間までの
クリープ破断強度測定結果を
用いて 650°C, 10万時間の
クリープ破断強度を直線外挿
によって推定した値

TT1 : 第一次焼き戻し温度

Tt1 : 第一次焼き戻し保持時間

TT2 : 第二次焼き戻し温度

Tt2 : 第二次焼き戻し保持時間

【0055】

【発明の効果】本発明は、残留オーステナイトを殆ど含まず、600°C以上の高温で安定した高クリープ強度を
40 発揮する、W、Co含有マルテンサイト系耐熱鋼の提供
を可能ならしめるものであって、産業の発展に寄与する
ところ極めて大なるものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】鋼管試験体と引張試験片の採取要領を示す図である。

【図2】第一次焼き戻し条件と残留オーステナイト量の関係を示す図である。

【図3】第二次焼き戻し条件と室温引張強度の関係を示す図である。

【図4】第二次焼き戻し条件と650°C、10万時間の直線外挿推定クリープ破断強度の関係を示す図である。

【図5】本発明鋼のクリープ破断強度の測定結果の一部を示す図である。

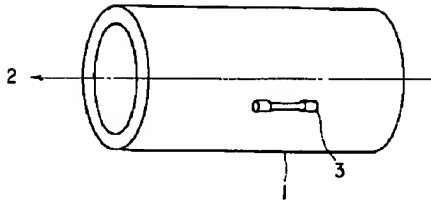
【図6】W含有量と650°C、10万時間の直線外挿推定クリープ破断強度の関係を示す図である。

【図7】Co含有量と650°C、10万時間の直線外挿推定クリープ破断強度の関係を示す図である。

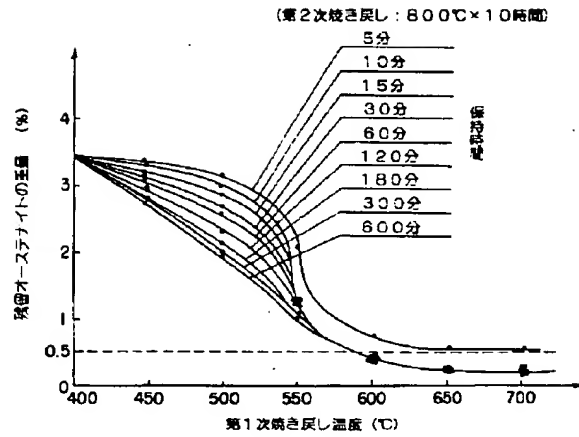
【符号の説明】

- ① 鋼管
- ② 鋼管の軸方向（L方向）
- ③ クリープ破断試験片採取位置と採取方向

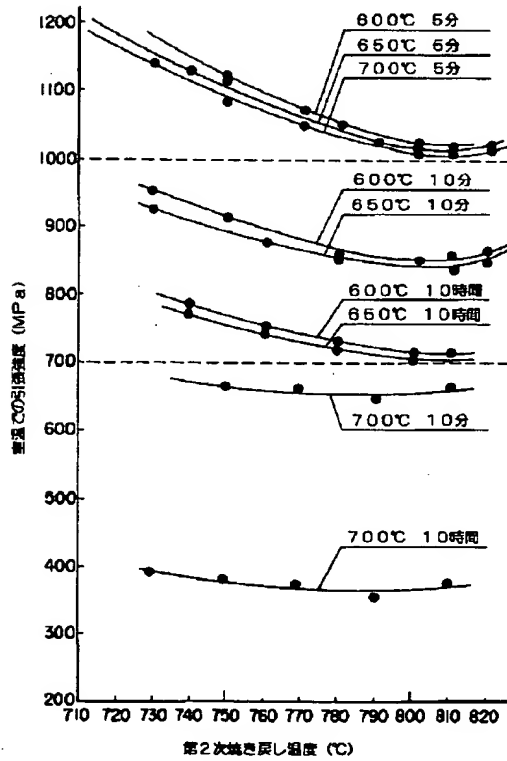
【図1】



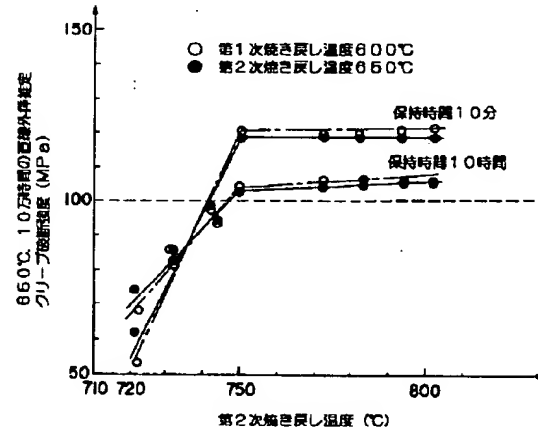
【図2】



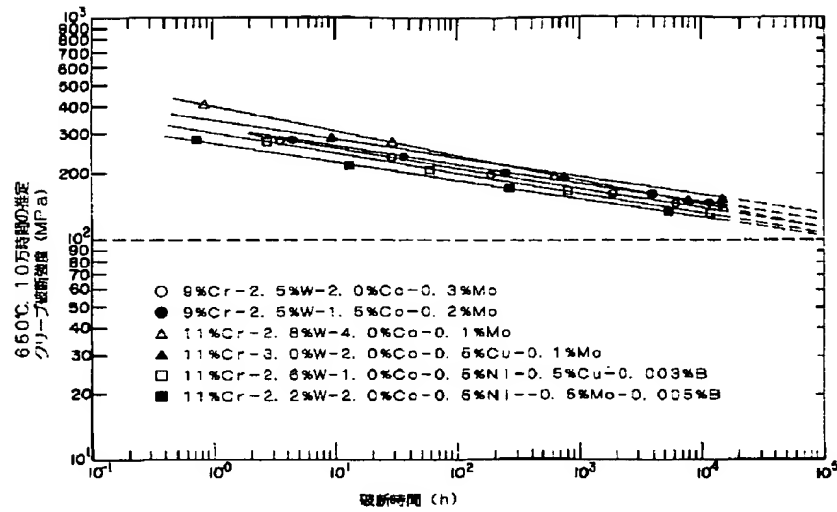
【図3】



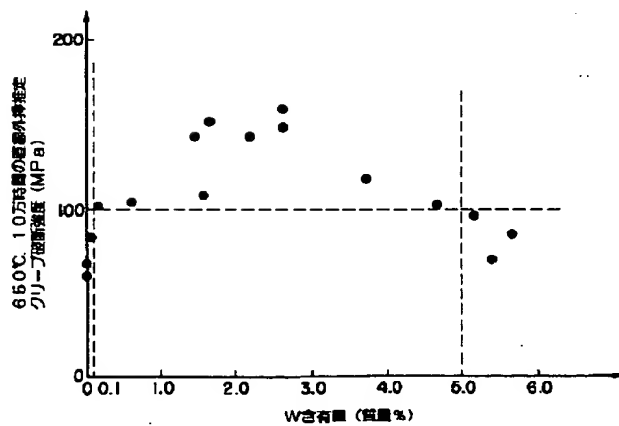
【図4】



【図5】

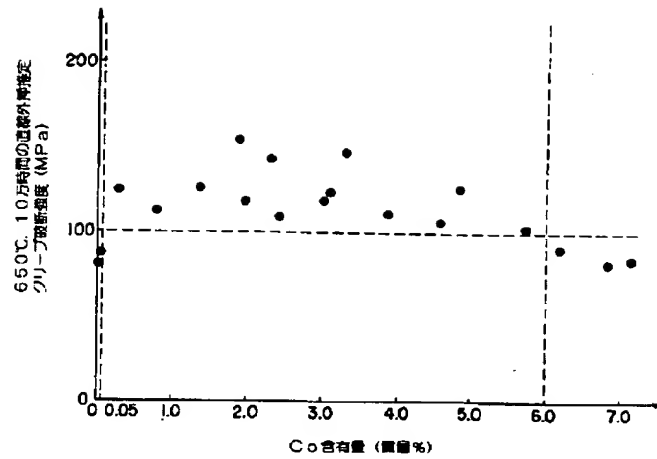


【図6】



图中W含有量と、650°C, 10万時間の直線外挿推定
クリープ破断強度の関係

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 直井 久
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 藤田 利夫
東京都文京区向丘1-14-4